

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-106833

(43)Date of publication of application : 07.05.1991

---

(51)Int.Cl. C07C 15/14  
C07C 1/24  
C07C 1/30  
C07C 2/70  
// B01J 21/12  
B01J 27/06  
B01J 27/125  
B01J 27/16  
B01J 27/18  
B01J 31/08  
C07B 61/00

---

(21)Application number : 01-240634

(71)Applicant : NIPPON STEEL CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 19.09.1989

(72)Inventor : TAKEUCHI HARUKI  
SHIROSHITA MITSURU  
KARIKI KAZUYOSHI

---

(54) PRODUCTION OF 4,4'-DIALKYLBIIPHENYL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To remarkably increase the production ratio of the objective compound by reacting a biphenyl compound with an olefin in the presence of an acid catalyst, separating the objective compound from the system and recycling the residual reaction product to said reaction process.

CONSTITUTION: A biphenyl compound containing biphenyl or monoalkylbiphenyl is made to react with an olefin, an alcohol or an alkyl halide in the presence of an acid catalyst and the subject compound is separated from the reaction product. At least a part of the residual product or preferably the total of the product excluding a small amount of heavy substances which cannot be expelled by distillation is recycled as it is to the reaction process to obtain the subject compound useful for the production of various polymeric raw materials as a raw material for 4,4'-biphenyldicarboxylic acid, etc. The biphenyl used as a raw material can be essentially completely converted into the objective compound and the objective compound can be produced on an industrial scale at a low cost without necessitating the separation of individual by-products.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-106833

⑤Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成3年(1991)5月7日

C 07 C 15/14  
 1/24  
 1/30  
 2/70  
 // B 01 J 21/12  
 27/06  
 27/125  
 27/16  
 27/18  
 31/08  
 C 07 B 61/00

7537-4H  
 7537-4H  
 7537-4H  
 7537-4H

3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭発明の名称 4, 4'-ジアルキルビフェニルの製造方法

⑮特 願 平1-240634

⑯出 願 平1(1989)9月19日

⑰発明者 竹内 玄樹 福岡県北九州市小倉北区中井2丁目4-5-301  
 ⑰発明者 城下 満 福岡県北九州市小倉北区中井4丁目7-4-102  
 ⑰発明者 狩生 和義 福岡県北九州市小倉北区中井4丁目10-3  
 ⑰出願人 新日鐵化学株式会社 東京都中央区銀座5丁目13番16号  
 ⑰代理人 弁理士 成瀬 勝夫 外3名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

4, 4'-ジアルキルビフェニルの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

ビフェニル及びモノアルキルビフェニルを含む  
 ビフェニル類を酸触媒の存在下に、オレフィン、  
 アルコール又はアルキルハライドと反応させる反  
 応工程と、この反応工程で生成した生成物から4,  
 4'-ジアルキルビフェニルを分離する分離工程と、  
 4, 4'-ジアルキルビフェニルを分離した残りの生  
 成物の少なくとも一部を前記反応工程に戻す循環  
 工程とを有することを特徴とする4, 4'-ジアルキ  
 ルビフェニルの製造方法

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、4, 4'-ジアルキルビフェニルを工業  
 的に有利に製造する方法に関する。

〔従来の技術〕

4, 4'-ジアルキルビフェニルは、種々の高分子  
 材料を製造する際に有利な4, 4'-ビフェニルジカ

ルボン酸や4, 4'-ビフェニルジオール等の原料と  
 して重要な物質である。

従来、ジアルキルビフェニルは、塩化アルミニ  
 ウムあるいは固体酸触媒等の酸触媒の存在下にビ  
 フェニルをオレフィン等のアルキル化剤でアルキ  
 ル化することにより製造していたが、この方法で  
 製造されたアルキルビフェニルは種々の異性体の  
 混合物であり、特に、熱力学的平衡状態又はそれ  
 に近い状態では3, 5-体、3, 3'-体、3, 4'-体、4,  
 4'-体が主成分となる。4, 4'-体以外のこれらの  
 個々の物質は、4, 4'-体程の需要が期待できず、  
 また混合物の状態で溶剤や電気絶縁油等に利用す  
 る場合も4, 4'-体との製造バランスが問題となり、  
 工業化は困難であった(特開昭61-267, 530号公報  
 等)。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明者らは、ビフェニルのアルキル化物から  
 4, 4'-体を分離した残りのアルキル化生成物を、  
 混合物のまま原料として循環再利用することによ  
 り、4, 4'-ジアルキルビフェニルの生成割合を著

しく増大させることに成功した。

本発明の目的は、原料ビフェニルの全量を可及的に4,4'-ジアルキルビフェニルに変換し得る方法を提供するものである。

(課題を解決するための手段)

すなわち、本発明は、ビフェニル及びモノアルキルビフェニルを含むビフェニル類を酸触媒の存在下に、オレフィン、アルコール又はアルキルハライドと反応させる反応工程と、この反応工程で生成した生成物から4,4'-ジアルキルビフェニルを分離する分離工程と、4,4'-ジアルキルビフェニルを分離した残りの生成物の少なくとも一部を前記反応工程に戻す循環工程とからなる4,4'-ジアルキルビフェニルの製造方法である。

以下、本発明方法について、その各工程毎に詳細に説明する。

「反応工程」

本工程での反応原料は、ビフェニル類及びオレフィン等のアルキル化剤と、本工程での生成物から4,4'-体を除いた副生物の少なくとも一部から

ンスアルキル化反応を生ずることにより1種のアルキル化剤としても作用する。

この工程に加えるアルキル化剤の量は、この反応系に存在するアルキル基及びアルキル化剤とビフェニル環とのモル比〔(アルキル基+アルキル化剤)/ビフェニル環〕の値が1.5~2.5の範囲内となるように調節するのが好ましい。

本工程で使用する酸触媒は、塩化アルミニウム、シリカアルミナ、ゼオライト、固体リン酸、ヘテロポリ酸、イオン交換樹脂等の酸触媒であれば何でもよいが、固定床による流通反応形式が可能である、触媒寿命が長い、触媒価格が低い、触媒から来る副生物がない等の点で、シリカアルミナが好ましい。

本工程で固体酸触媒を用いた時の反応温度は、100~600℃である。アルキル基の違いにより最適温度は異なる。例えば、t-ブチル化の場合、反応温度は100~250℃、イソプロピル化の場合、反応温度は100~350℃、エチル化の場合、反応温度は200~450℃、メチル化の

なる。

ビフェニル類は、ビフェニル及びモノアルキルビフェニルを含むものであるが、後述する循環工程から戻されるジアルキルビフェニル、トリアルキルビフェニル、テトラアルキルビフェニル、ペンタアルキルビフェニル等から選ばれた1種又は2種以上のポリアルキルビフェニルを含む。この反応工程に新たに加えるビフェニル類はビフェニルのみとすることが有利である。アルキルビフェニル類は循環する副生物の形で加えられる。新たに加えるビフェニルは、循環系より抜き出した4,4'-ジアルキルビフェニルと少量の重質物中に含まれるビフェニル環に見合った量とすることがよい。

アルキル化剤としては、オレフィン、アルコール又はアルキルハライドを使用する。これらは1種であっても2種以上であってもよい。また、後述する循環工程から戻されるトリアルキルビフェニル、テトラアルキルビフェニル、ペンタアルキルビフェニル等のポリアルキルビフェニルもトラ

場合、反応温度は350~600℃が適当である。上記反応温度より低い領域では反応速度が遅く工業的ではないし、高い領域では脱アルキル化、アルキル基の分解、アルキル基の重合、生成物の着色等が起こるため、好ましくない。

反応圧力は常圧~100 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは3~50 kg/cm<sup>2</sup>である。メチル化以外のエチル化、イソプロピル化、t-ブチル化等の場合は、触媒寿命を考慮してビフェニルが反応中、液状となるように反応圧を選ぶのが適当である。メチル化の場合は、反応温度が高い領域になるためビフェニルを反応中液状に保つのが困難であるが、可能な範囲でビフェニルが液状となるように反応圧を選ぶのが適当である。いずれの場合もビフェニルの蒸気圧以上に反応圧が高くても反応に悪影響を及ぼすことはないが、特に高くする必要はない。

この反応工程では、アルキル化が生ずると同時にトランスアルキル化が生じて4,4'-ジアルキルビフェニルが生成する。なお、この反応工程をアルキル化が主として起こるアルキル化工程とトラ

ンスアルキル化が主として起こるトランスアルキル化工程とに分けても差し支えない。この場合、アルキル化工程にはオレフィン等のアルキル化剤を加え、トランスアルキル化工程にはポリアルキルビフェニルを主体とする循環工程から戻される副生物を加えることになる。

#### 「分離工程」

本工程は先の反応工程での生成物から4,4'-ジアルキルビフェニルを分離する工程である。分離のための手段としては、蒸留分離、冷却晶析分離、圧力晶析分離、吸着分離、アダクツ分離等が可能であるが、単独の方法では得られる4,4'-体の純度、収率は必ずしもよくない。そこで、まず、酸触媒等の固形物又は腐食性物質が含まれる場合は、洗浄、濾過等の手段によりこれを除去したのち、蒸留により反応生成物から4,4'-体を濃縮し、しかる後、冷却晶析、圧力晶析、吸着分離、アダクツ分離等の分離方法と組み合わせるのが効率的である。

蒸留による分離では、4,4'-体がジアルキルビ

した混合物を、アルカリ金属等で修飾したモルデナイト等を吸着剤に用いて行う。吸着操作にはn-パラフィン等の展開剤を使用するのが好ましい。4,4'-体は選択的にモルデナイトに吸着され、これをトルエン等の脱離剤で脱離する事で4,4'-体を得られる。

アダクツによる分離は、蒸留により4,4'-体を濃縮した混合物を、チオ尿素とアダクツ形成させ行う。アダクツ形成の際は、メタノール等の溶媒を用いるのが好ましい。この操作により、直線性のよい4,4'-体が選択的にアダクツを形成し析出する。アダクツを固液分離し、水でアダクツを分解する事で4,4'-体を得られる。

以上の様な分離操作で得られた4,4'-体の純度を更にアップする必要がある時は、冷却晶析分離、圧力晶析分離、吸着分離、アダクツ分離等の操作を2度以上繰り返してもよいし、再結晶により純度アップを行ってもよい。

#### 「循環工程」

分離工程で得られた4,4'-体以外のビフェニル

フェニル異性体の中では最も沸点が高いため4,4'-体はジアルキルビフェニル中の後留分として得られるが、通常この段階で4,4'-体を20～60重量%に濃縮するのが好ましい。

冷却晶析による分離は、蒸留により4,4'-体を濃縮した混合物を、5～-30℃に程度にまで冷却して行う。4,4'-体の融点が異性体の中では最も高く、冷却により容易に4,4'-体が析出するので、固液分離により4,4'-体を得ることができる。冷却により液の粘度が増加して、析出した4,4'-体と液を固液分離するのが困難な場合があるが、その様な場合はエタノール、イソプロパノール等の溶剤を加え液の粘度を下げるができる。

圧力晶析による分離は、蒸留により4,4'-体を濃縮した混合物を、500～2,500 kg/cm<sup>2</sup>程度に加圧して行う。この場合も4,4'-体が優先的に析出する。析出した4,4'-体以外の液状物質は加圧状態で固液分離するので、冷却晶析の場合の様に溶剤を添加する必要は必ずしもない。

吸着による分離は、蒸留により4,4'-体を濃縮

環を持つ化合物の少なくとも一部は前記反応工程に戻し、循環再利用する。好ましくは、蒸留によって追い出し切れない少量の重質物を除いて全量循環する。

#### 〔実施例〕

以下、実施例に基づいて、本発明方法を具体的に説明する。

##### 実施例1

固定床流通反応装置にシリカアルミナ触媒を180cc充填し、ビフェニルとプロピレンをWHSV=1/hで連続的に供給した。反応温度は270℃、ビフェニルとプロピレンの比はビフェニル/プロピレン=2モル比である。反応開始後48時間目の生成物(A)のガスクロマトグラフィーによる分析値を、第1表に示す。この反応生成物4,000gを理論段数60段の蒸留装置で蒸留し、モノイソプロピルビフェニルと低沸点のジイソプロピルビフェニルを主成分とする低沸点留分(B)2,520g、4,4'-体が濃縮されたジイソプロピルビフェニルを主成分とする留分(C)596

g、トリ及びテトライソプロピルビフェニルを主成分とする高沸点留分(D)796g及び残油88gに分離した。それぞれの組成を表1に示す。残油88gは小型蒸留装置で更に蒸留し、テトライソプロピルビフェニルを主成分とする留分80gと残渣8gに分けた。

4,4'-体が濃縮されたジイソプロピルビフェニルを主成分とする留分(C)596gにイソプロパノールを加え、緩やかに攪拌しながら-30℃にまで冷却した。析出した結晶を固液分離し、イソプロパノールでリンスした後、更にイソプロパノールで再結晶することにより純度99.9%の4,4'-ジイソプロピルビフェニル160gを得た。モノイソプロピルビフェニルと低沸点のジイソプロピルビフェニルを主成分とする低沸点留分(B)とトリ及びテトライソプロピルビフェニルを主成分とする高沸点留分(D)及び、晶析分離工程での晶析母液、リンス液、再結晶母液の混合物よりイソプロパノールを除去したジイソプロピルビフェニルを主成分とする留分及び、蒸留残油より回収

したテトライソプロピルビフェニルを主成分とする留分を混合し、次の反応の原料に用いた。

上記と同じ反応装置に、上記で得たモノイソプロピルビフェニルと低沸点のジイソプロピルビフェニルを主成分とする低沸点留分(B)とトリ及びテトライソプロピルビフェニルを主成分とする高沸点留分(D)及び、晶析分離工程での晶析母液、リンス液、再結晶母液の混合物よりイソプロパノールを除去したジイソプロピルビフェニルを主成分とする留分及び、蒸留残油より回収したテトライソプロピルビフェニルを主成分とする留分の混合物に更にビフェニルとプロピレンを加え、第1表の値となるように反応原料(E)を調製し、供給した。反応温度は270℃、WHSV=1/hである。反応開始後2.4時間目の生成物(F)のガスクロマトグラフィーによる分析値を、第1表に示す。この組成の反応生成物1,000gを上記と全く同様に蒸留、冷却晶析、再結晶を行い、純度99.9%の4,4'-ジイソプロピルビフェニル41gを得た。

この一連の操作で得た、モノイソプロピルビフェニルと低沸点のジイソプロピルビフェニルを主成分とする低沸点留分とトリ及びテトライソプロピルビフェニルを主成分とする高沸点留分及び、晶析分離工程での晶析母液、リンス液、再結晶母液の混合物よりイソプロパノールを除去したジイソプロピルビフェニルを主成分とする留分及び、蒸留残油より回収したテトライソプロピルビフェニルを主成分とする留分の混合物に更にビフェニルとプロピレンを加えた混合物は、第1表の反応原料(E)と同一の組成であった。よって再びこの反応工程の原料となり得、供給したビフェニルは蒸留工程での少量の残渣以外は全量4,4'-ジイソプロピルビフェニルとなり得ることがわかる。

表 1

	BP	MPB	DPB	TrPB	TePB	その他	4,4'-体 DPB
反応生成物(A)	3	20	50	21	4	2	12
低沸点留分(B)	5	32	61	0	0	2	0
4,4'-体 濃縮留分(C)	0	0	76	23	0	1	53
高沸点留分(D)	0	0	0	88	10	2	0
反応原料(E)	6	20	46	21	2	2	4
反応生成物(F)	2	20	50	20	3	5	10

BP: ビフェニル  
 DPB: ジイソプロピルビフェニル  
 TePB: テトライソプロピルビフェニル  
 MPB: モノイソプロピルビフェニル  
 TrPB: トリイソプロピルビフェニル  
 4,4'-体: 4,4'-ジイソプロピルビフェニル/ジイソプロピルビフェニル  
 DPB 単位: 重量%

## 実施例 2

攪拌機付き 10 l オートクレープに、ビフェニル 4,000 g、触媒としてシリカアルミナ 980 g を仕込み、反応温度 300℃ でエチレン 1,350 g を連続的に供給しエチル化反応を行った。反応終了後触媒を固液分離し、反応生成物(A)を得た。反応生成物(A)のガスクロマトグラフィーによる分析値を第 2 表に示す。この反応生成物 3,000 g を理論段数 80 段の蒸留装置で蒸留し、モノエチルビフェニルと低沸点のジエチルビフェニルを主成分とする低沸点留分(B) 1,620 g、4,4'-体が濃縮されたジエチルビフェニル及びトリエチルビフェニル留分(C) 240 g、トリ及びテトラエチルビフェニルを主成分とする高沸点留分(D) 980 g 及び残油 160 g に分離した。それぞれの組成を第 2 表に示す。残油 160 g は小型蒸留装置で更に蒸留し、テトラエチルビフェニルを主成分とする留分 156 g と残渣 4 g に分けた。

4,4'-体が濃縮されたジエチルビフェニル及び

再結晶母液の混合物よりイソプロパノールを除去したジエチルビフェニルを主成分とする留分及び、蒸留残油より回収したテトラエチルビフェニルを主成分とする留分の混合物に更にビフェニルを加え、第 2 表の値となるように反応原料(E)を調製し 1,100 g 仕込んだ。更に触媒としてシリカアルミナ 200 g を仕込み、反応温度 300℃ でエチレン 11 g を連続的に供給しエチル化反応を行った。反応終了後触媒を固液分離し、反応生成物(F)を得た。反応生成物(F)のガスクロマトグラフィーによる分析値を、第 2 表に示す。この組成の反応生成物 1,000 g を実施例 3 と全く同様に蒸留、冷却晶析、再結晶を行い、純度 99.9% の 4,4'-ジエチルビフェニル 14 g を得た。

この一連の操作で得た、モノエチルビフェニルと低沸点のジエチルビフェニルを主成分とする低沸点留分(B)とトリ及びテトラエチルビフェニルを主成分とする高沸点留分(D)及び、晶析分離工程での晶析母液、リンス液、再結晶母液の混合物よりイソプロパノールを除去したジエチルビフェ

トリエチルビフェニル留分(C) 240 g にイソプロパノールを加え、緩やかに攪拌しながら -30℃ にまで冷却した。析出した結晶を固液分離し、イソプロパノールでリンスした後、更にイソプロパノールで再結晶することにより純度 99.9% の 4,4'-ジエチルビフェニル 40 g を得た。モノエチルビフェニルと低沸点のジエチルビフェニルを主成分とする低沸点留分(B)とトリ及びテトラエチルビフェニルを主成分とする高沸点留分(D)及び、晶析分離工程での晶析母液、リンス液、再結晶母液の混合物よりイソプロパノールを除去したジエチルビフェニルを主成分とする留分及び、蒸留残油より回収したテトライソプロピルビフェニルを主成分とする留分を混合し、次の反応の原料に用いた。

攪拌機付き 2 l オートクレープに、上記で得たモノエチルビフェニルと低沸点のジエチルビフェニルを主成分とする低沸点留分(B)とトリ及びテトラエチルビフェニルを主成分とする高沸点留分(D)及び、晶析分離工程での晶析母液、リンス液、

ニル留分及び、蒸留残油より回収したテトラエチルビフェニルを主成分とする留分の混合物に更にビフェニルを加えた混合物は、第 2 表の反応原料(E)と同一の組成であった。よって再びこの反応工程の原料となり得、供給したビフェニルは蒸留工程での少量の残渣以外は全量 4,4'-ジエチルビフェニルとなり得ることがわかる。

表 2

	BD	MPB	DPB	TrPB	TePB	その他	4,4'-体 DPB
反応生成物(A)	4	15	30	14	6	31	8
低沸点留分(B)	7	28	50	0	0	15	2
4,4'-体 濃縮留分(C)	0	0	38	20	0	13	64
高沸点留分(D)	0	0	0	38	12	50	0
反応原料(E)	5	15	29	14	6	31	3
反応生成物(F)	3	13	32	15	6	31	8

MBB:モノエチルビフェニル  
TrBB:トリエチルビフェニル  
その他は第1表と同じ

DEP:ジエチラテトラフェニル  
TeBB:テトラフェニル

## 〔発明の効果〕

本発明によれば、反応工程で生成した目的物の4,4'-ジアルキルビフェニル以外の副生物は、蒸留によって追い出し切れない少量の重質物を除いて全て原料としてリサイクルすることができ、原料ビフェニルを実質的に全量4,4'-ジアルキルビフェニルにすることができるものであり、しかも副生物を個別に分離することなく混合物のまま原料として循環再利用できるので、その工業的意味はきわめて高いものである。

特許出願人

新日鐵化学株式会社

代理人

弁理士 成瀬 勝夫

(外3名)